

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06329839 A**(43) Date of publication of application: **29.11.94**

(51) Int. Cl.

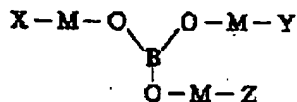
**C08L 21/00****C08K 5/09****C08K 5/55**(21) Application number: **05123876**(22) Date of filing: **26.05.93**(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**(72) Inventor: **FUJIKI KANJI  
NAKANE SHINSUKE  
HASHIMOTO TAKATSUGU**(54) **RUBBER COMPOSITION FOR BONDING STEEL  
CORD**

(57) Abstract

**PURPOSE:** To provide the subject composition excellent in the initial adhesiveness to steel cords, water resistant adhesiveness, fracture resistance, etc., thus useful for tire belts and steel coating, comprising each specific rubber component and adhesion improver.

**CONSTITUTION:** The objective rubber composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a rubber component containing 350wt.% of natural rubber and/or synthetic polyisoprene with (B) 0.1-15 pts.wt. of an adhesion improver, metal salt(s) of organic acid and/or boric acid [pref. a metal salt of boric acid of the formula (M is Co or Ni; X, Y and Z are each 7-11C monocarboxylic acid group)] at a weight ratio C<sub>i</sub>/Ni of (90:10) to (55:45).

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329839

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	L B D			
C 0 8 K 5/09	K D B			
5/55	K D V			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-123876

(22) 出願日 平成5年(1993)5月26日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 藤木 寛治

東京都小平市小川東町3-5-5-863

(72) 発明者 中根 慎介

東京都小平市小川東町3-3-5-308

(72) 発明者 橋本 隆次

東京都小平市小川西町4-7-13-502

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

(54) 【発明の名称】 スチールコード接着用ゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 天然ゴムと合成ポリイソブレンとからなる群から選ばれた少くとも一種が50重量%以上含むゴム成分100重量部に対して、有機酸金属塩とホウ酸金属塩とからなる群から選ばれた少くとも一種の接着向上剤0.1~15重量部を含むゴム組成物であって、該接着向上剤の金属分重量比Co/Niが90/10~55/45であることを特徴とするスチールコード接着用ゴム組成物。

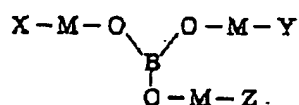
【効果】 本発明のスチールコード接着用ゴム組成物は、スチールコード材との初期接着性、耐水接着性、耐破壊性が良好であり、かつ、耐熱老化接着性が優れている。したがって、本発明のゴム組成物はタイヤのベルトやカーカスのスチール被覆用に好適に用いられる。その他、コンベルト、ホースなどのスチール被覆用にも用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムと合成ポリイソブレンとからなる群から選ばれた少くとも一種が50重量%以上含むゴム成分100重量部に対して、有機酸金属塩とホウ酸金属塩とからなる群から選ばれた少くとも一種の接着向上剤0.1～15重量部を含むゴム組成物であって、該接着向上剤の金属分重量比Co/Niが90/10～55/45であることを特徴とするスチールコード接着用ゴム組成物。

【請求項2】 接着向上剤が一般式

【化1】



(ここで、MはCoおよびNiを示し、X、YおよびZは炭素数7～11のモノカルボン酸の酸基を示す)で示されるホウ酸金属類であることから請求項1記載のスチールコード接着用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はスチールコードとの接着性が良好なゴム組成物に関するものであり、詳しくは特に熟老化条件下で放置後のスチールコードとゴム組成物との接着性、および熟老化条件下で放置後のゴム物性が良好なスチールコード接着用ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来からスチールコードとゴムとの接着を改善する方法は多数提案されている。改善へのアプローチは二つあり、一つはスチールコードに黄銅、亜鉛、あるいは青銅などのメッキを施す、いわゆるスチールコード面からの改善であり、もう一つはゴムの組成の面から改善である。有機酸金属塩、特に有機酸コバルト塩を配合することにより、ゴムとスチールコードとの接着性が向上することはよく知られている。しかし、スチールコードを補強材とするゴム製品の多様化、高性能化により初期接着だけでなく、種々の条件下での接着性が要求されている。スチールコードをベルトやカーカスに用いたタイヤを例にとると、初期接着が高いことは勿論のこと、高速走行に起因する発熱による劣化に対する抵抗性、また熟老化に耐えうる接着性、タイヤ製造時及び保管時の吸湿による接着低下に対する抵抗性などが要求される。

【0003】 これらの要求に応えるため、接着向上剤として特定の有機酸金属塩を開示した多数の特許がある。これらの例として、特に有機酸コバルト塩として、米国特許第1919718号には酢酸塩や低分子量脂肪酸塩特にステアリン酸コバルトが、米国特許第2912355号にはオレイン酸コバルトおよびクエン酸コバルトが、英国特許第1169366号にはリノレイン酸コバ

ルト、樹脂酸コバルトなどが、米国特許第4076668号ではナフテン酸、オクチル酸、トール酸などのコバルト塩が、日本特開昭60-15444および日本特開昭60-158230にはホウ酸コバルト類が、日本特開昭60-199643にはチオ硫酸エステルの金属塩などが開示されている。しかし、いずれも特定の接着性は良好なものの、前述の初期接着性(アンダー加硫、オーバー加硫も含む)、熟老化に耐えうる接着性、耐水接着性、耐破壊物性のすべてにバランスのとれたゴム組成物は得られていない。また、当業者間で接着向上剤として最も業績があつてバランスのとれた有機酸のコバルト塩についても、昨今の高性能化を要望される状況において、高速走行に起因する発熱による劣化に対する抵抗性、また熟老化に耐えうる接着性の向上が求められている。

【0004】

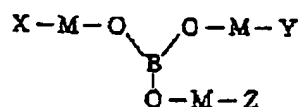
【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来技術に鑑み、従来のホウ酸コバルト塩を添加したゴム組成物に比べてスチールコード材との初期接着、耐水接着及び耐破壊性が良好で、かつ熟老化に耐えうる接着性(耐熟老化接着性という)が優れたゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を検討の結果、ゴム成分と接着向上剤とを含むゴム組成物であつて、接着向上剤の金属分のCoとNiを特定比率にすることにより、スチールコードとの接着性、特に耐水性と耐熟老化性をもつ接着性を有するゴム組成物を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、

【0006】 本発明のスチールコード接着用ゴム組成物は、天然ゴムと合成ポリイソブレンとからなる群から選ばれた少くとも一種が50重量%以上含むゴム成分100重量部に対して、有機酸金属塩とホウ酸金属塩とからなる群から選ばれた少くとも一種の接着向上剤0.1～15重量部を含むゴム組成物であつて、該接着向上剤の金属分重量比Co/Niが90/10～55/45であることを特徴とする。好ましい態様としては前記接着向上剤が一般式

【化2】



(ここで、MはCoおよびNiを示し、X、YおよびZは炭素数7～11のモノカルボン酸の酸基を示す)で示されるホウ酸金属類である。

【0007】 本発明の組成物に用いられるゴム成分としては、天然ゴム、合成ポリイソブレン、もしくは天然ゴムと合成ポリイソブレンとの混合ゴムが50重量%以上、好ましくは70重量%以上含み、スチレン-ブタジ

エンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴムおよびエチレン・プロピレンゴムなどの合成ゴム群から選ばれた少くとも一種の合成ゴムが50重量%未満、好ましくは30重量%未満からなるゴム成分であるが、好ましくは天然ゴム、合成ポリイソブレン、天然ゴムと合成ポリイソブレンの混合ゴムである。

【0008】本発明の組成物に用いられる接着向上剤の一つの有機酸金属塩としては、パーサチック酸金属塩、ナフテン酸金属塩、ステアリン酸金属塩、オレイン酸金属塩、リシノール酸金属塩、リノール酸金属塩、リノレイン酸金属塩、脱水ひまし油酸金属塩、樹脂酸金属塩、ヒドロキシステアリン酸金属塩、アビエチン酸金属塩、カプリル酸金属塩、2-エチルヘキサン酸金属塩、オクチル酸金属塩、安息香酸金属塩、ピバリン酸金属塩などがあげられる。

【0009】また、接着向上剤としてのホウ酸金属類としては、前記一般式(1)で表される化合物である。この一般式(1)における酸基の炭素数7~11のモノカルボン酸の具体例としては、n-ヘプタン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、4,4-ジメチルペンタン酸、n-オクタン酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、4,4-ジメチルヘキサン酸、2,4,4-トリメチルペンタン酸、n-ノナン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、6,6-ジメチルヘプタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、n-デカン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、7,7-ジメチルオクタン酸、n-ウンデカン酸、〔ペルサテイツク〕10〔商標〕、主としてネオデカン酸であり、かつ英国でShell International Company Limitedにより販売されている合成混合物。〕などがあげられる。

【0010】本発明の組成物に用いる接着向上剤中の金属はCoおよびNiであって、その重量比率(Co/Ni)が90/10~55/45、好ましくは75/25~60/40である。Coの比率が55以下だと初期接着性が悪く、Co比率が90以上だと耐熱老化接着性が悪い。

【0011】本発明の組成物に用いる接着向上剤の含有量は、組成物中のゴム成分100重量部に対して0.1~1.5重量部、好ましくは0.2~1.0重量部、より好ましくは0.25~0.5重量部であり、組成物中のゴム成分100重量部に対するCo含有量で表すと、0.05~1.0重量部好ましくは0.1~0.8重量部、更に好ましくは0.2~0.65重量部である。接着向上剤がC含有量として0.05重量部以下でも1.0重量部以上でも接着性が悪くなる。

【0012】本発明の組成物において、上記のゴム成分接着向上剤の他に通常ゴム配合剤として使用される配合剤、例えばカーボンブラック、プロセスオイル、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤などを適宜配合することが

できる。

【0013】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。実施例、比較例で得られたゴム組成物の物性はつぎの方法で測定した。

(I) 引張試験(100%モジュラスおよび切断時の伸び)

引張試験はJIS-K-6301に準拠して行った。ゴム組成物160℃20分間加硫した試験サンプルを作製後測定した初期測定値と、熟老化条件下(80℃×24時間のギアーオープン中)に試験サンプルを放置後測定した熟老化後測定値とを求めた。

【0014】(II) 接着試験

黄銅メッキスチールコード(1×5構造、素線径0.25mm)を12.5mm間隔で平行に並べ、該スチールコードの両側からゴム組成物をコーティングして、埋め込み幅12.5mmにしたサンプル(ASTMサンプル)を作製し、所定条件で加硫後、下記の接着性をASTM-D-2229に準拠してスチールコードを引抜きその時の引抜き力を測定した。表1における接着性の値は、比較例1(接着向上剤の金属がCoのみ)の値を100として指数表示した。

ア. 初期接着性: ASTMサンプルの適正加硫(160℃、20分間)後および過加硫(160℃、40分間)後の測定を行った。

イ. 未加硫耐水接着性: ASTMサンプルを温度30℃、相対湿度86%の恒温恒湿槽に48時間放置後、160℃、20分間加硫して後、測定した。

ウ. 加硫後耐水接着性: ASTMサンプルを160℃、20分間加硫後、温度70℃、相対湿度96%の恒温恒湿槽に96時間放置後測定した。

エ. 耐熱老化接着性: ASTMサンプルを160℃、20分間加硫後、熟老化条件として温度100℃×120時間ギアーオープン中で放置した後測定した。

【0015】実施例、比較例に用いる接着向上剤をつぎのようにして調製した。

a) 接着向上剤A(実施例1、比較例4、5で使用)  
水酸化コバルト(2モル)と水酸化ニッケル(1モル)をパーサチック酸(3モル)、酢酸(3モル)の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル(1モル)と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体からなるものが得られた。

b) 接着向上剤B(実施例2で使用)  
水酸化コバルト(2.25モル)と水酸化ニッケル(0.75モル)をパーサチック酸(3モル)、酢酸(3モル)の混合物に溶解した。混合物を190℃で4

時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル(1モル)と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体からなるものが得られた。

【0016】c) 接着向上剤C(比較例1で使用) 水酸化コバルト(3モル)をパーサチック酸(3モル)、酢酸(3モル)の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル(1モル)と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体からなるものが得られた。

d) 接着向上剤D(比較例2で使用) 水酸化コバルト(2.8モル)と水酸化ニッケル(0.2モル)をパーサチック酸(3モル)、酢酸(3モル)の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル(1モル)と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブ

チルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体からなるものが得られた。

e) 接着向上剤E(比較例3で使用)

水酸化コバルト(1モル)と水酸化ニッケル(2モル)をパーサチック酸(3モル)、酢酸(3モル)の混合物に溶解した。混合物を190℃で4時間加熱することにより反応中に生成する水を除去した。このようにして生成した混合酸石鹸をオルトホウ酸n-ブチル(1モル)と反応させ、置換された酢酸を、反応混合物を235℃、6時間の条件で加熱することにより酢酸ブチルとして留去した。冷却すると、生成物は暗青色の硬い実質的に非粘着性固体からなるものが得られた。

#### 【0017】実施例1

天然ゴム100重量部、酸化亜鉛10重量部、老化防止剤2重量部、HAFカーボンブラック55重量部、接着向上剤Aの0.4重量部をバンバリー型インターナルミキサーで混合して、マスターバッチを得た。得られたマスターバッチに硫黄6重量部、加硫促進剤DZの0.7重量部をオープンロール上で添加混練し、スチールコード接着用ゴム組成物を得た。物性評価を表1に示す。

#### 【0018】実施例2、比較例1～5

表1に示すように接着向上剤の種類をかえる以外は実施例1と同様に行なった。

#### 【0019】

【表1】

			実 施 例		比 較 例				
			1	2	1	2	3	4	5
ゴ ム 組 成 物	天然ゴム		100	100	100	100	100	100	100
	酸化亜鉛		10	10	10	10	10	10	10
	老化防止剤		2	2	2	2	2	2	2
	カーボンブラック		55	55	55	55	55	55	55
	接 着 向 上 剤	A:Co/Ni=67/33	0.4					0.01	2.0
		B:Co/Ni=75/25		0.4					
		C:Co/Ni=100/0			0.4				
		D:Co/Ni=95/5				0.4			
		E:Co/Ni=33/66					0.4		
	促進剤DZ		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	硫黄		6	6	6	6	6	6	6
引 張 強 度	M <sub>100</sub>	初期	63	62	58	60	68	47	70
		熟老化後	76	73	69	70	88	53	91
	E <sub>b</sub>	初期	455	457	460	459	447	530	391
		熟老化後	347	352	368	366	330	438	227
接 着 性 指 数	初 期	適正加硫	100	100	100	100	80	40	100
		過加硫	105	100	100	100	105	100	80
	未加硫耐水		100	100	100	100	90	65	100
	加硫耐水		100	100	100	100	100	80	100
	耐熱老化		135	130	100	100	140	110	75

M<sub>100</sub>: 100%モジュラス、E<sub>b</sub>: 切断時の延び

#### 【0020】

【発明の効果】本発明のスチールコード接着用ゴム組成

物は、スチールコード材との初期接着性、耐水接着性、耐破壊性が良好であり、かつ、熟老化に耐えうる接着性

が優れている。したがって、本発明のゴム組成物はタイヤのベルトやカーカスのスチール被覆用に好適に用いら

れる。その他、コンベルト、ホースなどのスチール被覆用にも用いることができる。